

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-9360

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成4年(1992)1月14日

C 07 C 229/22
A 01 N 37/44
C 07 C 227/18

6742-4H
8930-4H

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全9頁)

⑮ 発明の名称 5-アミノレブリン酸アルキルエステル又はその塩及びその製造方法並びにこれを有効成分とする除草剤

⑯ 特 願 平2-287712

⑰ 出 願 平2(1990)10月25日

優先権主張 ⑱ 平2(1990)4月11日 ⑲ 日本(JP) ⑳ 特願 平2-95327

㉑ 発 明 者 竹 矢 晴 彦 埼玉県幸手市権現堂1134-2
㉒ 出 願 人 株式会社コスモ総合研 東京都港区芝浦1丁目1番1号
究 所
㉓ 出 願 人 コスモ石油株式会社 東京都港区芝浦1丁目1番1号
㉔ 代 理 人 弁理士 有 賀 三 幸 外 2 名

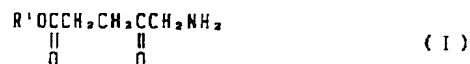
明 細 書

1. 発明の名称

5-アミノレブリン酸アルキルエステル又はその塩及びその製造方法並びにこれを有効成分とする除草剤

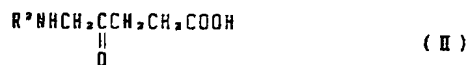
2. 特許請求の範囲

1. 一般式(I)



(式中、R'は炭素数2以上のアルキル基を示す)で表わされる5-アミノレブリン酸アルキルエステル又はその塩。

2. 一般式(II)



(式中、R''は水素原子又はアミノ基の保護基を示す)で表わされる5-アミノレブリン酸又はその反応性誘導体に、式(III)



(式中、R'は炭素数2以上のアルキル基を示す)で表わされるアルコールを反応させ、アミノ基の保護基が存在する場合にはこれを脱離せしめることを特徴とする請求項1記載の5-アミノレブリン酸アルキルエステル又はその塩の製造方法。

3. 請求項1記載の5-アミノレブリン酸アルキルエステル又はその塩を有効成分とする除草剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は5-アミノレブリン酸アルキルエステル又はその塩及びその製造方法並びにこれらを有効成分とする除草剤に関する。

[従来の技術及び発明が解決しようとする課題]

天然アミノ酸である5-アミノレブリン酸は、低毒性であり、かつ生物分解性の光要求型除草剤として作用することが開示されている(特表昭61-502814号)。すなわち、5-アミノレブリン酸はテトラピロールの前駆体であり、5-アミノレブリン酸を植物体に散布するとテトラピロールの生成が促進されるため、光の存在下においてこのテトラ

ピロールの腐蝕的作用により活性酸素が発生し、植物体の葉部等を枯死させるものである。

また一般に、実用に供される除草剤は、散布によって植物体に付着し、該植物体そのものを死滅させることが必要とされている。しかしながら、5-アミノレブリン酸のような親水性の極めて高い化合物は、植物体への付着性が悪く、散布時にその大半が土壌中へ落下してしまうため、テトラピロールの生成にはあまり寄与することができず、その結果植物体の葉部が白化、枯死した後にも葉部の再発生が見られる等、除草活性が低いという問題点を有し、実用上満足できるものではなかった。また、除草活性がその付着点の周辺のみに限定されるため、その散布むら、直ちに再発生を起す原因ともなっていた。

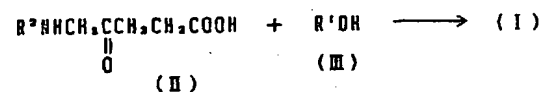
従って、本発明の目的は安全性、生物分解性、選択性を有しつつも、実用的な除草活性を有する新規化合物及びその製造方法並びにこれを用いた除草剤を提供することにある。

〔問題を解決するための手段〕

基、ウンデシル基、ドデシル基、ラウリル基、パルミチル基、ステアリル基等の直鎖アルキル基；イソプロピル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、2-エチルヘキシル基、2-オクチルデシル基等の分岐鎖アルキル基が挙げられる。

また、その塩としては、塩酸、硫酸、硝酸、重硝酸等の無機塩；酢酸、乳酸、クエン酸、酪酸等の有機酸の塩が挙げられる。

本発明の5-アミノレブリン酸アルキルエステル又はその塩はアミノ酸エステルの一般的合成法により得ることができ、例えば下記反応式に従って製造することができる。

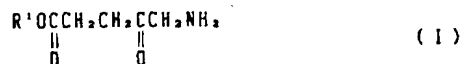


(式中、R¹は前記と同じ意味を有し、R²は水素原子又はアミノ基の保護基を示す)。

すなわち、アミノ基が保護されていてもよい5-アミノレブリン酸 (II) 又はその反応性誘導体にアルコール (III) を反応させ、アミノ基の保護

斯かる実情において、本発明者は鋭意研究を行った結果、5-アミノレブリン酸アルキルエステル又はその塩が、5-アミノレブリン酸には見られない、新たな除草活性及び植物体への優れた展着性を有することを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は一般式 (I)



(式中、R¹は炭素数2以上のアルキル基を示す) で表わされる5-アミノレブリン酸アルキルエステル又はその塩及びその製造方法、並びにこれらを有効成分とする除草剤を提供するものである。

本発明の5-アミノレブリン酸アルキルエステルにおいて、R¹は炭素数2以上のアルキル基であるが、除草剤として使用する場合は除草活性の面より、炭素数4~24のアルキル基、特に4~16のアルキル基が好ましい。具体例としては、エチル基、プロピル基、n-ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル

基が存在する場合にはこれを脱離せしめることにより、5-アミノレブリン酸アルキルエステル又はその塩 (I) が製造される。

アミノ基が保護されていてもよい5-アミノレブリン酸の反応性誘導体としては、酸ハライド、混合酸無水物等が挙げられる。かかる反応性誘導体は、原料として単離したものをを用いてもよいが、単離することなく反応混合液として用いることもできる。

原料として未保護5-アミノレブリン酸を用いた場合の反応は、まずアルコール (III) に約0~20℃、常圧下で縮合剤、例えば塩化チオニルを滴下し、次いで5-アミノレブリン酸を加える。

ここで、塩化チオニルは、5-アミノレブリン酸を酸クロリドとするためのものであり、この目的からは塩化チオニルに代えて三塩化リン、五塩化リン、塩化ホスホリル、塩化オキザリル等も用いることができるが、これらはアルコール (III) や5-アミノレブリン酸のアミノ基とも容易に反応して失活するため、アミノ基を保護した5-アミノレ

ブリン酸誘導体と反応させ酸クロリドを合成した後にアルコール (Ⅲ) と反応させるのが好ましい。

原料としては5-アミノレブリン酸そのものを用いることが可能であるが、エステル化よりも原料同士の縮合反応が優先する可能性があり、これの防止のためには原料濃度を低濃度に保つ必要がある。5-アミノレブリン酸塩等の塩を用いるのがより効果的である。また、ここで、反応温度が約0℃以下では原料のアルコール (Ⅲ) が固化する可能性があり、約20℃以上ではこの時点で塩化チオニル等が分解蒸発する可能性がある。以上で上記の温度範囲を保つことが好ましい。また、用いることができるアルコール (Ⅲ) の具体例としては、1-ブタノール、1-ペンタノール、1-ヘキサノール、1-ヘプタノール、1-オクタノール、1-ノナノール、1-デカノール、1-ウンデカノール、1-ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール等の直鎖状のアルキルアルコールをはじめ、これらの異性体である2-ブタノール、2-メチル-1-プロパ

ノール、2-メチル-2-プロパノール、2,2-ジメチル-1-プロパノール等の分岐アルキルアルコールも用いることができる。

次いで、反応系及び原料のいずれもが水分を含有しないようにするために窒素シール等の手段を施して、徐々に約60～90℃、好ましくは約70～80℃まで昇温させ、この温度範囲で約1～3時間保持し反応を完結させる。ここで反応温度が約60℃以下では反応完結に時間を要し、また、約90℃以上では反応系が着色してくる可能性がある。以上で上記の温度範囲を保つことが好ましい。

反応終了後、約10～30mmHgの減圧下において、反応副生物である二酸化イオウ、塩化水素、及び未反応の塩化チオニル等を留去する。次いで、アルコール類よりも極性が低い溶媒、例えばエーテル、ヘキサン又はクロロホルム等の溶媒を加えて結晶化させ、濾別することにより本発明の5-アミノレブリン酸アルキルエステルの塩を得ることができる。

更に、これを陰イオン交換樹脂を用いたイオン

交換等を行なうことにより、本発明の5-アミノレブリン酸アルキルエステル又はその他の塩とすることができる。

上記方法は反応工程が少ない点で良好な方法であるが、炭素数約10以上のアルキル基やtert-ブチル基のような3級アルキル基をエステルとして導入する際にはアルコールの反応活性が低くスムーズに反応が進まない場合があり、かかる場合においては、あらかじめ5-アミノレブリン酸又はその塩のアミノ基を適当な保護基を用いて保護した後にエステル化を行ない、その後当該保護基の脱離を行なう方がより収率が高く好ましい。

この方法におけるアミノ基の保護基(R²)としては、通常のペプチド合成の際に用いられるアミノ基の保護基が用いられ、例えばアセチル、ベンゾイル、tert-ブトキシカルボニル、ベンジルオキシカルボニル等のカルボニル化合物が使用でき、特に脱離の容易さにおいてベンジルオキシカルボニル基が好ましい。

原料となるアミノ基が保護された5-アミノレブ

リン酸を合成するには、例えば5-アミノレブリン酸又はその塩を炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム等の弱塩基と共に水溶液となし、室温で攪拌下において、ベンジルオキシカルボニルクロリドのごとき活性カルボニル化合物のエーテル溶液を加えて反応させるのが好ましい。

ここで溶媒としては水に不溶で、かつ、ベンジルオキシカルボニルクロリド等のカルボニル化合物と反応しないものであればよく、エーテルの他n-ヘキサン、ベンゼン等も使用可能である。

反応終了後は、エーテル層を除き、水層をエーテル等で洗浄した後、約1～6Nの塩酸を用いて約pH1～3程度の酸性とし、酢酸エチル、クロロホルム、ジクロロメタン等を用いて生成物を抽出する。抽出した有機層は、無水硫酸ナトリウム、無水硫酸マグネシウム等を用いて乾燥した後、溶媒を減圧下蒸発乾固すれば、以下のエステル化反応には十分な純度を有するアミノ基が保護された5-アミノレブリン酸、例えば5-ベンジルオキシカルボキサミドレブリン酸が得られる。

得られたアミノ基が保護された5-アミノレブリン酸、例えば5-ベンジルオキシカルボキサミドレブリン酸は、ベンゼン、トルエン、四塩化炭素等の水と共沸する性質を有する溶媒中、エステル原料たるアルコール(Ⅲ)及びリン酸、硫酸等の不揮発性の酸触媒と共に加熱還流を行ない、Dean-Stark 装置やモレキュラーシーブにより生成水を分離すれば容易にエステルへと導くことができる。

反応に用いた酸触媒は反応液の水洗により除去し、前述と同様の乾燥を行なった後、減圧下蒸発乾固することによりアミノ基が保護された5-アミノレブリン酸のエステル、例えば5-ベンジルオキシカルボキサミドレブリン酸アルキルエステルが得られる。また、生成物は、*n*-ヘキサン、イソオクタン等を用いて再結晶を行なうことにより精製できる。

5-ベンジルオキシカルボキサミドレブリン酸アルキルエステルの保護基の脱離は、通常の加水分解反応、例えば炭素にパラジウムを担持した触媒を酸存在させ、メタノール、エタノール、ブ

ロパノール、酢酸エチル等の溶媒中、1気圧の水素雰囲気下又は水素気流中室温で反応させることにより達成することができる。

反応生成物は蒸過により触媒を除いた後、減圧下で蒸発乾固することにより目的とする5-アミノレブリン酸アルキルエステルが得られる。また、反応を塩化水素等の酸共存下で行なうか、反応後酸を加えて蒸発乾固すれば生成物は5-アミノレブリン酸アルキルエステル塩酸塩等の塩として得られる。

本発明の5-アミノレブリン酸アルキルエステル及びその塩は、水溶液にした場合では、優れた展着性を有するために、植物表面に散布した際に表面に均く均一に広がる特徴を有している。これは、本発明の5-アミノレブリン酸アルキルエステル及びその塩が、分子内に親水性部分であるアミノ基と疎水性部分であるアルキル基をその両端に有することから、界面活性作用を示すためと推定される。

従来、5-アミノレブリン酸等のアミノ酸のよう

な高い水溶性を示して植物への付着性に乏しい化合物を除草剤として使用する場合は、脂肪酸4級アンモニウム塩やポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル等のような展着剤を加え、2次的に植物への付着を図っているが、本発明の5-アミノレブリン酸アルキルエステル及びその塩は、自ら植物表面に直接付着する性質を有するので展着剤は特に必要とせず、より効率的である。

更に、本発明の5-アミノレブリン酸アルキルエステル及びその塩は、除草活性面においても5-アミノレブリン酸よりも格段に優れている。すなわち、5-アミノレブリン酸の除草効果は、散布面に限定された白化、枯死より2次的に植物体の死滅を生じさせるものであるが、本発明の5-アミノレブリン酸アルキルエステル及びその塩は、散布部の他、散布されていない芽部等にも枯死をもたらすので、現実的には散布にむらがあった場合にも再発生の防止効果を有するものである。これは、5-アミノレブリン酸アルキルエステル及びその塩

が散布部分表面に効率的に付着するので、付着部分で吸収され、植物体内で移動するためではないかと推測される。

本発明の5-アミノレブリン酸アルキルエステル及びその塩を除草剤として用いる場合、その剤型は溶液、懸濁液または乳化液の形態の散布液として使用するのが好ましい。この際の溶剤としては、例えば水、メタノール、イソプロパノール、イソブタノールなどの低級アルコール、エチレン、又はプロピレングリコール、アセトン、キシレン、ケロシン、ベンゼン、メチルナフタリン、シクロヘキサノンが挙げられる。当該散布液中の5-アミノレブリン酸アルキルエステル及びその塩の含有量は約5~30mmol/l、特に15~25mmol/lとするのが好ましい結果を与える。

更にまた、本発明の除草剤は、5-アミノレブリン酸アルキルエステル又はその塩を粗々の粒度のタルク、ケイソウ土、シリカ、硝酸カルシウムなどの増量剤に混合吸着させて水和剤形態とし、使用時これを水に懸濁して散布することもできる。

本発明の除草剤の散布量は1平方メートル当たり約30～50ml程度とするのが好ましい。

尚本発明除草剤には、本発明の効果を損わない範囲で、他の除草剤、界面活性剤、展着剤を併用することもできる。

〔発明の効果〕

本発明の新規な5-アミノレブリン酸アルキルエステル及びその塩は、植物体への展着性が良好であると同時に、除草活性が付着部の周辺のみに限定されず、散布部以外の芽部等にも枯死をもたらすものであり、除草活性が非常に高いものである。

また、従来の5-アミノレブリン酸の有する生物分解性、選択性を兼ねそなえ、本発明の化合物のエステル結合が加水分解して生じる2次生成物は5-アミノレブリン酸及びアルコール類のみであるため、安全性の点でも5-アミノレブリン酸に劣るものではない。更に、本発明化合物は簡便な手段で製造することができ、炭素数が約10以上のアルキル基であってもエステルとして効率的に導入することができることから、工業的に有利に製造す

ることができる。

〔実施例〕

次に本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

実施例 1

3 mlの1-オクタノールに氷冷下で 0.5mlの塩化チオニルを滴下し、次いで5-アミノレブリン酸塩酸塩 500mgを加えた。攪拌を行ないながら、反応温度を室温から80℃まで昇温させ約2時間保持した。反応の完結を確認した後、室温まで放冷し、次いで10mmHgの減圧下で揮発成分を留去した。その後ヘキサンを加えて生成物を結晶化、析出させ、次いで過濾、洗浄、乾燥した結果、5-アミノレブリン酸オクチルエステル塩酸塩が 826mg得られ、収率は99%であった。

得られた生成物は¹H-NMR及び赤外線吸収スペクトル（ヌジヨール法）の結果から下記の構造式であることが確認された。測定値と構造式を下記に示す。

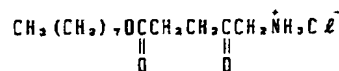
¹H-NMR (90MHz, CDCl₃) δ (ppm):

- 0.87 (t, 3H, CH₃)
- 1.00-1.75 (b, 12H, -(CH₂)₆-)
- 4.05 (t, 2H, COOCH₂)
- 2.45-3.05 (m, 4H, COCH₂CH₂CO)
- 4.30 (b, 2H, COCH₂N)
- 8.28 (b, 3H, $\dot{\text{N}}\text{H}_3\text{C}\bar{\text{L}}$)

赤外線吸収スペクトル（ヌジヨール法, cm⁻¹）

- 1730 (>C=O)
- 2860 (-CH₂-)
- 2950 (-CH₃-)
- 3250 ($\dot{\text{N}}\text{H}_3$)

構造式



実施例 2

(1) 原料を1-オクタノールに代えて1-ヘキサノールを用いた以外は、実施例1と同様に実施した結果、5-アミノレブリン酸ヘキシルエステル塩酸塩 662mgが得られ、収率は88%であった。

得られた生成物は、¹H-NMR及び赤外線吸収スペクトル（ヌジヨール法）の結果から下記の構造式であることが確認された。

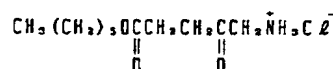
¹H-NMR (90MHz, CDCl₃) δ (ppm):

- 0.90 (t, 3H, CH₃)
- 1.10-1.80 (b, 4H, -(CH₂)₄-)
- 2.45-3.12 (m, 4H, COCH₂CH₂CO)
- 4.05 (t, 2H, COOCH₂)
- 4.30 (b, 2H, COCH₂N)
- 8.25 (b, 3H, $\dot{\text{N}}\text{H}_3\text{C}\bar{\text{L}}$)

赤外線吸収スペクトル（ヌジヨール法, cm⁻¹）

- 1730 (>C=O)
- 2850 (-CH₂-)
- 2920 (-CH₃-)
- 3250 ($\dot{\text{N}}\text{H}_3$)

構造式



(2) 次に、(1)で得られた5-アミノレブリン酸アルキルエステル塩酸塩をイオン交換することより

5-アミノレブリン酸アルキルエステルを得た。

すなわち、陽イオン交換樹脂を内径10mmのガラスカラムに高さ約20cmにつめ、1N水酸化ナトリウム水溶液を約100ml程度流し、完全にOH型とし、次いでイオン交換水により水酸化ナトリウムを完全に排除した後、約10mlのイオン交換水に溶解した5-アミノレブリン酸ヘキシルエステル塩酸塩400mgをカラム上部に入れ、イオン交換水を加えながら約10分間かけてカラムを通過させた。5-アミノレブリン酸ヘキシルエステル塩酸塩は、カラム通過中にイオン交換され、5-アミノレブリン酸ヘキシルエステル水溶液が得られ、次いで減圧下でこれを濃縮、乾固し、339mgの5-アミノレブリン酸ヘキシルエステルを得た。

実施例 3

原料を1-オクタノールに代えて、1-ヘプタノールを用いた以外は実施例1と同様に実施した結果、5-アミノレブリン酸ヘプチルエステル塩酸塩665mgが得られ、収率は83%であった。

得られた生成物は¹H-NMR及び赤外線吸収スペク

トル(ヌジヨール法)の結果から下記の構造式であることが確認された。

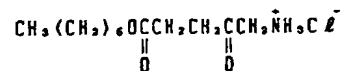
¹H-NMR(90MHz, CDC₂Cl₂) δ (ppm):

- 0.88 (t, 3H, CH₃)
- 1.10-2.85 (b, 10H, -(CH₂)₇-)
- 2.43-3.15 (b, 4H, COCH₂CH₂CO)
- 4.05 (t, 3H, COOCH₃)
- 4.07-4.70 (b, 2H, COCH₂N)
- 7.70-8.90 (b, 3H, NH₃C⁺)

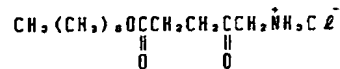
赤外線吸収スペクトル(ヌジヨール法, cm⁻¹)

- 1730 (>C=O)
- 2850 (-CH₂-)
- 2920 (-CH₂-)
- 3250 (-NH₃)

構造式



構造式



実施例 5

原料を1-オクタノールに代えて、1-デカノールを用いた他は実施例1と同様に実施した結果、5-アミノレブリン酸デシルエステル塩酸塩642mgが得られ、収率は70%であった。

得られた生成物は¹H-NMR及び赤外線吸収スペクトル(ヌジヨール法)の結果から下記の構造式であることが確認された。

¹H-NMR(90MHz, CDC₂Cl₂) δ (ppm):

- 0.90 (t, 3H, CH₃)
- 1.00-1.95 (b, 16H, -(CH₂)₁₀-)
- 2.35-3.10 (b, 4H, COCH₂CH₂CO)
- 4.05 (t, 2H, COOCH₃)
- 4.05-4.59 (b, 2H, COCH₂N)
- 7.99-8.85 (b, 2H, NH₃C⁺)

赤外線吸収スペクトル(ヌジヨール法, cm⁻¹)

- 1730 (>C=O)

実施例 4

原料を1-オクタノールに代えて、1-ノナノールを用いた以外は実施例1と同様に実施した結果、5-アミノレブリン酸ノニルエステル塩酸塩647mgが得られ、収率は74%であった。

得られた生成物は¹H-NMR及び赤外線吸収スペクトル(ヌジヨール法)の結果から下記の構造式であることが確認された。

¹H-NMR(90MHz, CDC₂Cl₂) δ (ppm):

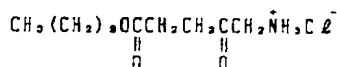
- 0.89 (t, 3H, CH₃)
- 1.05-1.80 (b, 14H, -(CH₂)₁₁-)
- 2.45-3.10 (b, 4H, COCH₂CH₂CO)
- 4.05 (t, 2H, COOCH₃)
- 4.05-4.60 (b, 2H, COCH₂N)
- 7.90-8.75 (b, 2H, NH₃C⁺)

赤外線吸収スペクトル(ヌジヨール法, cm⁻¹)

- 1730 (>C=O)
- 2850 (-CH₂-)
- 2930 (-CH₂-)
- 3250 (-NH₃)

2850 ($-\text{CH}_2-$)2930 ($-\text{CH}_2-$)3250 (NH_2)

構造式



実施例6

(1) 5-アミノレブリン酸塩酸塩 500mgと炭酸水素ナトリウム 650mgを水 5mlに溶解し、これに室温で攪拌下にエーテル 5mlとベンジルオキシカルボニルクロリド 0.3mlを加えた。約2時間の攪拌で、二酸化炭素ガスの発生が停止した後、ベンジルオキシカルボニルクロリド 0.3mlと炭酸ナトリウム 325mgを加えた。(二回に分けて反応を行なうのは、反応を徐々に進行させるためである。)

更に、約2時間攪拌し二酸化炭素ガスの発生及び反応の終了を確認した後、水層をエーテルで2回洗浄し、6Nの塩酸を用いてpH 1.5とした後、酢酸エチルで酸性有機物を抽出した。

抽出層は、無水硫酸ナトリウムを加えて水分を

吸着させた後これを濾過で除き、減圧下溶媒を乾固し、得られた固体を酢酸エチル、ヘキサン混合溶媒で再結晶を行ない淡黄色結晶 630.3mgを得た。

得られた結晶から 300mgをとり、ベンゼン 30mlに溶解し1-ドデカノール 0.088ml、p-トルエンスルホン酸-水和物 5mlと共に Dean-Stark 装置を用いて加熱還流を行なったところ、約3時間後に反応の終了を薄層クロマトグラフ(TLC)で確認した。

反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄し、次いで水で洗浄の後、有機層を無水炭酸ナトリウムを用いて乾燥し、濾過により炭酸ナトリウムを除いた後、減圧下蒸発乾固すると白色結晶が得られた。この結晶をヘキサンにより再結晶すると5-ベンジルオキシカルボキサミドレブリン酸ドデシルエステル 370.3mgが得られ、収率は5-アミノレブリン酸より71%であった。

得られた生成物は $^1\text{H-NMR}$ 及び赤外線吸収スペクトル(ヌジオール法)の結果から下記の構造であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

0.87(t, 3H, CH_3)1.27(s, 18H, $-(\text{CH}_2)_9-$)1.45-1.80(b, 2H, $-\text{CH}_2-$)2.67(s, 4H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$)3.90-4.25(m, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2-$, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$)5.15(s, 2H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-$)

5.25-5.60(b, 1H, NH)

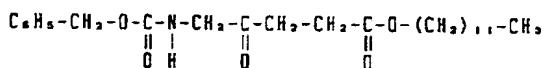
7.36(s, 5H, Ph)

赤外線吸収スペクトル(ヌジオール法, cm^{-1})

3310 (NH)

1725 ($>\text{C}=\text{O}$)1690 ($>\text{C}=\text{O}$)

構造式



(2) 得られた5-ベンジルオキシカルボキサミドレブリン酸ドデシルエステル 300mgを10mlのメタノールに溶解し、これに1N塩酸 1ml、5%パラジウム担持炭素触媒 10mgを加え、室温、水素雰囲気

下で攪拌を行なった。

反応の終了を確認した後、濾過により触媒を除き、減圧下蒸発乾固を行なった。得られた結晶を酢酸エチル-ヘキサン混合溶媒により再結晶すると5-アミノレブリン酸ドデシルエステル塩酸塩 260.1 mgが得られ、収率は94%であった。

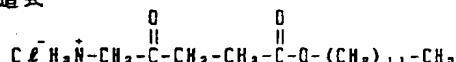
得られた結晶は、 $^1\text{H-NMR}$ 及び赤外線吸収スペクトル(ヌジオール法)により下記の構造であることが確認された。

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz, CDCl_3) δ (ppm) :

0.87(t, 3H, CH_3)1.27(s, 18H, $-(\text{CH}_2)_9-$)1.44-1.75(b, 2H, $-\text{CH}_2-$)2.46-3.10(b, 4H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$)4.03(t, 2H, $-\text{COO}-\text{CH}_2-$)4.15-4.46(b, 1H, $-\text{NH}-\text{CO}-$)7.95-8.45(b, 3H, $-\text{NH}_2$)赤外線吸収スペクトル(ヌジオール法, cm^{-1})3250 ($-\text{NH}_2$)1750 ($>\text{C}=\text{O}$)

1730 ($\text{C}=\text{O}$)

構造式



実施例 7

1-ドデカノールに代えて1-ヘキサデカノールを用いた以外、実施例 6 と同様の操作を行い、5-ペンジルオキシカルボキサミドレブリン酸ヘキサデシルエステル 481.7mg、次いでこのうち 400mg を用いて5-アミノレブリン酸ヘキサデシルエステル塩酸塩 297.1mg が得られ、収率はそれぞれ87%および92%であった。

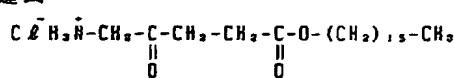
それぞれの生成物は、 $^1\text{H-NMR}$ 及び赤外線吸収スペクトル(ヌジヨール法)の結果から下記の構造であることが確認された。

5-ペンジルオキシカルボキサミドレブリン酸ヘキサデシルエステル

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz, CDCl_3) δ (ppm):

0.87 (t, 3H, CH_3)1.27 (s, 28H, $-(\text{CH}_2)_{15}-$)3250 ($-\text{NH}_2\text{C}=\text{O}$)1750 ($\text{C}=\text{O}$)1730 ($\text{C}=\text{O}$)

構造式



試験例 1

実施例 1 で得られた5-アミノレブリン酸オクチルエステル塩酸塩を蒸留水に溶解して30mmol/lとし、これを稲々の植物に対して50ml/m²で散布して4日後の効果を評価した。その結果を表-1に示す。

表-1 からわかるように5-アミノレブリン酸オクチルエステル塩酸塩の除草活性は双子葉類に高選択的である。

また、実施例 2 ~ 5 で得られた5-アミノレブリン酸アルキルエステル塩酸塩及び実施例 2 で得られた5-アミノレブリン酸ヘキシルエステルも同様な除草活性を示した。

2.69 (s, 4H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$)3.90-4.22 (m, 4H, $-\text{N}-\text{CH}_2-$, $\text{COO}-\text{CH}_2-$)5.12 (s, 2H, $\text{Ph}-\text{CH}_2-$)

5.25-5.65 (b, 1H, NH)

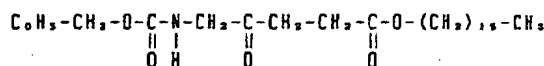
7.36 (s, 3H, Ph)

赤外線吸収スペクトル(ヌジヨール法, cm^{-1})

3310 (NH)

1725 ($\text{C}=\text{O}$)1685 ($\text{C}=\text{O}$)

構造式



5-アミノレブリン酸ヘキサデシルエステル塩酸塩

$^1\text{H-NMR}$ (90MHz, $\text{CDCl}_3/\text{DMSO}-d_6$) δ (ppm):

0.88 (b, 3H, $-\text{CH}_3$)1.29 (s, 28H, $-(\text{CH}_2)_{15}-$)2.50-2.90 (m, 4H, $-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CO}-$)3.80-4.15 (m, 4H, $-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-$, $\text{N}-\text{CH}_2-\text{CO}-$)8.30-8.70 (b, 3H, NH $\cdot\text{C}=\text{O}$)赤外線吸収スペクトル(ヌジヨール法, cm^{-1})

表-1

枯死するもの	効果のないもの
キュウリ	稲
トマト	小麦
コマツナ	トウモロコシ
ニンジン	
ダイコン	

試験例 2

実施例 4 で得られた5-アミノレブリン酸ノニルエステル塩酸塩の30mmol/l水溶液と、市販の5-アミノレブリン酸塩酸塩の30mmol/l水溶液、及び市販の5-アミノレブリン酸塩酸塩の30mmol/l水溶液に市販の農薬剤を1%混合したものをそれぞれキュウリの幼草に対し、本葉上面に1回ずつ噴霧を用いて散布した後、1日後の該葉面の変色を評価した結果を表-2に示す。

表-2 からわかるように、5-アミノレブリン酸ノニルエステル塩酸塩は従来の農薬剤を添加した除草剤と比しても、優れた除草活性を有している。

表-2

試 料	葉面の黄色した 率 (面積)
5-アミノレブリン酸ノニル エステル塩酸塩	95%
5-アミノレブリン酸塩酸塩	60%
5-アミノレブリン酸塩酸塩 及び展着剤	80%

試験例3

実施例1~7で得られた5-アミノレブリン酸アルキルエステル塩酸塩の30mmol/lの水溶液と、市販の5-アミノレブリン酸塩酸塩の30mmol/lの水溶液に市販展着剤を1%混合したものとを、それぞれキュウリの幼草の本葉一枚の半分につき霧で塗布し、以後の経過と30日後の再生状態を評価した結果を表-3に示す。

表-3の結果より本発明の5-アミノレブリン酸アルキルエステル塩酸塩は、5-アミノレブリン酸塩酸塩に比べやや遅効性ではあるが植物体の芽部への効果を有し、また、再成長、再発生の抑制効果も有していることがわかる。

以上、各実施例、試験例が示すように本発明の5-アミノレブリン酸アルキルエステル及びその塩は除草剤成分としてきわめて有用なものである。また、界面活性剤としても用いることができるものである。

以上

出願人 株式会社コスモ総合研究所

出願人 コスモ石油株式会社

代理人 弁理士 有賀三幸

弁理士 高野 俊志雄

弁理士 中島 俊夫

表-3

試 料	評 価 日	1日後	3日後	10日後	30日後
		葉面黄変色 葉面黄変色 葉面黄変色 葉面黄変色 葉面黄変色 葉面黄変色 葉面黄変色 葉面黄変色	葉部枯死 葉部黄変色 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死	葉部枯死 葉部黄変色 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死	成長停止 成長停止 成長停止 成長停止 成長停止 成長停止 成長停止 成長停止
化合物 (1)	オクチルエステル ヘキシルエステル ヘプチルエステル ノニルエステル デシルエステル ドデシルエステル ヘキサデシルエステル	葉面黄変色 葉面黄変色 葉面黄変色 葉面黄変色 葉面黄変色 葉面黄変色 葉面黄変色 葉面黄変色	葉部枯死 葉部黄変色 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死	葉部枯死 葉部黄変色 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死 葉部枯死	再生再成長
	5-アミノレブリン酸	葉部枯死	葉部枯死	葉部枯死	再生再成長